

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-079928

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

B65D 1/09
// B32B 27/28

(21)Application number : 10-246220

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 31.08.1998

(72)Inventor : WATANABE JIRO
OBANA SHIGEO

(54) FUEL TANK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel tank which is effective for attaining an energy saving of a vehicle due to its high rigidity and high impact strength as well as a superior fuel barrier characteristic (anti-fuel through-pass characteristic), anti-environmental stress cracking, superior processability, superior recycling characteristics and light weight.

SOLUTION: This fuel tank has at least partially an elastomer layer comprised of a thermoplastic elastomer composition including a continuous phase composed of either a copolymer of ethylene and vinyl alcohol or a polyamide resin and a dispersion phase comprised of a rubber composition at least partially cross linked in a dynamic manner. The rubber component of this rubber composition is at least one kind of rubber selected from an acrylonitrile-butadiene rubber, an acrylic rubber, a chloroprene rubber, a urethane rubber, an ethylene- acrylic rubber, a fluororubber and a hydrid rubber and it is preferable to employ material having its glass transition point (Tg) of -20°C or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-79928

(P2000-79928A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 6 5 D 1/09		B 6 5 D 1/00	B 3 E 0 3 3
// B 3 2 B 27/28	1 0 2	B 3 2 B 27/28	1 0 2 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-246220

(22) 出願日 平成10年8月31日 (1998.8.31)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 渡邊 次郎

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 尾花 繁男

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料タンク

(57) 【要約】

【課題】 高い剛性および衝撃強度を有し、燃料バリア性（耐燃料透過性）、耐環境応力亀裂性、成形性およびリサイクル性に優れるとともに、軽量であるため、自動車の省エネルギー化に有効な燃料タンクの提供。

【解決手段】 エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、少なくとも一部が動的に架橋されたゴム組成物からなる分散相とを含む熱可塑性エラストマー組成物からなるエラストマー層を少なくとも1部に有する燃料タンク。

(2)

特開2000-79928

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、少なくとも一部が動的に架橋されたゴム組成物からなる分散相とを含む熱可塑性エラストマー組成物からなるエラストマー層を少なくとも1部に有する燃料タンク。

【請求項2】前記エラストマー層からなる単層構造の請求項1に記載の燃料タンク。

【請求項3】前記ゴム組成物のゴム成分が、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリルゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、エチレンアクリルゴム、フッ素ゴムおよびヒドリンゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムであり、かつガラス転移点(T_g)が-20℃以下のものである請求項1または2に記載の燃料タンク。

【請求項4】前記エラストマー層が、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、少なくとも一部が動的に架橋されたゴム組成物からなる分散相とを含む熱可塑性エラストマー組成物と、さらに、層状に分散したバリア樹脂を含むものである請求項1～3のいずれかに記載の燃料タンク。

【請求項5】前記エラストマー層が、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、少なくとも一部が動的に架橋されたゴム組成物からなる分散相とを含む熱可塑性エラストマー組成物に対して、バリア樹脂が、下記式(a)および(b)で表される関係を有するものである請求項4に記載の燃料タンク。

$$\eta_a / \eta_n > 3.0 \quad (a)$$

$$\alpha_1 = \phi_a / \phi_n \times \eta_a / \eta_n < 1.0 \quad (b)$$

(ただし、

η_a : バリア樹脂の溶融粘度 (poise)

η_n : 熱可塑性エラストマー組成物の溶融粘度 (poise)

ϕ_a : バリア樹脂の体積分率

ϕ_n : 熱可塑性エラストマー組成物の体積分率

である)

【請求項6】前記バリア樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニル樹脂およびポリ塩化ビニル系樹脂から選ばれる少なくとも1種である請求項4または5に記載の燃料タンク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料タンクに関し、特に、高い衝撃強度を有し、燃料バリア性(耐燃料透過性)、耐環境応力亀裂性、成形性およびリサイクル性に優れるとともに、軽量であるため、自動車の省エネルギー化に有効な燃料タンクに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、自動車の燃料タンクは、安全性

2

た、生産性の観点から成形性に優れることが求められる。従来、この燃料タンクは、銅板を主要素材とするものが大部分であった。しかし、近年、省エネルギーの観点から、自動車の構成部品の軽量化が進められ、燃料タンクについてもプラスチック化が押し進められてきた結果、安価、高強度、耐候性、耐薬品性および環境問題への配慮といった観点からポリオレフィン樹脂が用いられるようになってきている。

【0003】そこで、ポリオレフィン樹脂を素材とするものとして、例えば、高密度ポリエチレンを素材とするものが提案されている。また、耐燃料透過性の観点から、ナイロン等のポリアミド樹脂を素材として用いることも提案されている。さらに、特開平7-138322号公報には、エチレン単独重合体、または、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとからなり、 α -オレフィン含有量、極限粘度、密度等が特定の範囲にあるエチレン共重合体が開示され、さらに、そのエチレン共重合体からなるポリエチレン層と、ポリアミド樹脂等からなるバリア層とを接着層を介して積層した多層構造の燃料タンクが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記の高密度ポリエチレンを素材とするものは、燃料タンクに求められる重要な特性である耐燃料透過性が不十分なものであった。また、ポリアミド樹脂を素材とするものは、衝撃強度が不十分なものであった。さらに、前記の多層構造の燃料タンクは、多層構造を形成するための設備費用を要し、また、製造に際して発生するバリ屑や成形不良品は、多層構造のものであるため、リサイクルが困難で、廃棄物の増加を招き、省資源化を図ることが困難であった。

【0005】そこで、本発明の目的は、高い衝撃強度を有し、燃料バリア性(耐燃料透過性)、耐環境応力亀裂性および成形性に優れるとともに、リサイクル性に優れ、軽量であるため、自動車の省エネルギー化に有効な燃料タンクを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明者等は、鋭意研究を怠めなかったところ、ポリアミド樹脂からなる連続相と、動的に架橋されたゴム成分からなる分散相とを含む熱可塑性エラストマー組成物からなるエラストマー層を有する燃料タンクが、前記目的を達成できることを知見し、本発明を想到するに至った。また、さらに、前記エラストマー層に、燃料透過を抑制するバリア樹脂を層状に分散させたものが、さらに耐燃料透過性の向上に有効であることを知見した。

【0007】すなわち、本発明は、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相

(3)

特開2000-79928

3

るエラストマー層を少なくとも一部に有する燃料タンクを提供するものである。

【0008】前記燃料タンクとして、エラストマー層のみからなる単層構造のものが、好ましい。

【0009】前記ゴム組成物が、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリルゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、エチレン・アクリルゴム、フッ素ゴムおよびヒドリンゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムであり、かつガラス転移点(T_g)が-20℃以下のものであると、好ましい。

【0010】また、前記エラストマー層が、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、少なくとも一部が動的に架橋されたゴム成分からなる分散相とを含む熱可塑性エラストマー組成物と、さらに、層状に分散したバリア樹脂を含むものであると、好ましい。

【0011】さらに、前記エラストマー層が、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、少なくとも一部が動的に架橋されたゴム成分からなる分散相とを含む熱可塑性エラストマー組成物に対して、バリア樹脂が、下記式(a)および(b)で表される関係を有するものであると、好ましい。

$$\eta_a / \eta_b > 3 \quad (a)$$

$$\alpha = \phi_a / \phi_b \times \eta_a / \eta_b < 1 \quad (b)$$

(ただし、

η_a : バリア樹脂の溶融粘度 (poise)

η_b : 熱可塑性エラストマー組成物の溶融粘度 (poise)

ϕ_a : バリア樹脂の体積分率

ϕ_b : 熱可塑性エラストマー組成物の体積分率

である)

【0012】さらにまた、前記バリア樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニル樹脂およびポリ塩化ビニル系樹脂から選ばれる少なくとも1種であると、好ましい。

【0013】

【発明の具体的な説明】以下、本発明の燃料タンクについて詳細に説明する。

【0014】本発明の燃料タンクは、熱可塑性エラストマー組成物からなるエラストマー層を少なくとも一部に有するものである。本発明の燃料タンクは、熱可塑性エラストマー組成物からなるエラストマー層からなる単層構造のものでもよいし、該エラストマー層と他の成分からなる層とを有する複層構造のものでもよい。また、本発明の燃料タンクは、燃料タンクの一部のみ、または全部を該エラストマー層からなる単層構造あるいは該エラストマー層と他の成分からなる層とを有する複層構造で構成されていてもよい。特に、前記熱可塑性エラストマー組成物からなるエラストマー層からなる単層構造の燃

4

また、単一の成分からなるものであるため、リサイクルが容易となり、リサイクル性に優れる利点がある。

【0015】本発明において、エラストマー層の主要構成成分である熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、少なくとも一部が動的に架橋されたゴム組成物からなる分散相とを有するものであり、連続相中に分散相が均一に分散された形態をなすものである。

【0016】この熱可塑性エラストマー組成物において、連続相の主要構成成分であるエチレン・ビニルアルコール共重合体は、エチレンとポリビニルアルコールの共重合体である。本発明において、このエチレン・ビニルアルコール共重合体における成分の重合比率を変えることにより、熱安定性、ガスバリア性、成形性が異なってくる。このエチレン・ビニルアルコール共重合体の具体例として、エチレン重合比率が27~47%の範囲で変えたグレードのものが市販され、これらの中でも、ガソリン透過性、柔軟性および成形性の点から、エチレン重合比率が40%程度のものが好ましい。また、ポリアミド樹脂は、分子内にアミド基を有する線状高分子からなるものである。このポリアミド樹脂の具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6/66共重合体、ナイロン6/66/610共重合体、ナイロンMXD6、ナイロン6T、ナイロン6/6T共重合体、ナイロン66/PP共重合体、ナイロン66/PPS共重合体等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上の組合せであってもよい。これらの中でも、ガソリン透過性、成形性および汎用性の点から、ナイロン、ナイロン6およびナイロン66が、また、柔軟性の点からは、ナイロン11およびナイロン12が好ましい。

【0017】また、連続相は、本発明の目的を損なわない範囲で、前記エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂以外に、必要に応じて、他の熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。他の熱可塑性樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、アイソタクチックポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体樹脂等のポリオレフィン系樹脂；ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンイソフタレート(PEI)、ポリエステル共重合体、PET/PEI共重合体、ポリアリレート(PAR)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、液晶ポリエステル、ポリオキシアルキレンジイミド酸/ポリブチレートテレフタレート共重合体等の芳香族ポリエステルなどのポリエステル系樹脂；ポリアセタール(POM)、ポリフェニレ

(4)

特開2000-79928

5

ル系樹脂；ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体（AS）、メタクリロニトリル/スチレン共重合体、メタクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体等のポリニトリル系樹脂；ポリメタクリル酸メチル（PMM A）、ポリメタクリル酸エチル等のポリメタクリレート系樹脂；酢酸ビニル（EVA）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリ塩化ビニル（PVC）、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体等のポリビニル系樹脂；酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース等のセルロース系樹脂；ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリクロロフルオロエチレン（PCTFE）、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体（ETFE）等のフッ素系樹脂；芳香族ポリイミド（PI）等のイミド系樹脂；ポリアセタールなどを挙げることができる。これらの中でも、摩擦係数等の点からは、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂およびフッ素系樹脂を適宜使用することができる。

【0018】また、熱可塑性エラストマー組成物において、連続相中に分散している分散相は、少なくとも一部が動的に架橋されたゴム組成物からなるものである。この分散相の主要構成成分であるゴム成分としては、例えば、NR、IR、エポキシ化天然ゴム、SBR、BR（高シスBRおよび低シスBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、水素化NBR、水素化SBR等のジエン系ゴムおよびその水素添加物；エチレンプロピレンゴム（EPDM、EPM）、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム（M-EPM）、IIR、イソブチレンと芳香族ビニルまたはジエン系モノマー共重合体、アクリルゴム（ACM）等のオレフィン系ゴム；B-1-IIR、C-1-IIR、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物（B-1-PMS）、クロロブレンゴム（CR）、ヒドリンゴム（CHR）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、塩素化ポリエチレン（CM）、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン（M-CM）等の含ハロゲンゴム；メチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴム等のシリコンゴム；ポリスルフィドゴム等の含イオウゴム；ビニリデンフルオリド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム等のフッ素ゴム；ウレタンゴム；エポキドヒドリンゴムなどが挙げられる。本発明において、これらのゴム成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いることができる。これらの中でも、燃料バリア性（耐燃料透過性）および耐燃料劣化性を考慮する

6

レタンゴム、エチレンアクリルゴム、フッ素ゴムおよびヒドリンゴム等の耐ガソリン性ゴムが好適であり、特に、これらの耐ガソリン性ゴムのなかでも、Tgが-20℃以下のものが、好ましく、さらに-40℃以下の範囲のものが好ましい。

【0019】さらに、分散層を構成するゴム成分中には、ゴム成分の分散性、耐熱性等の改善、およびその他の目的のために、一般的に配合される補強材、充填材、軟化剤、架橋剤、老化防止剤、加工助剤等を、必要に応じて適宜配合することができる。

【0020】本発明において、エラストマー層を構成する熱可塑性エラストマー組成物において、分散相を構成するゴム成分は、0.1μmから数10μmの大きさの粒子状に連続相中に分散されている。

【0021】本発明の燃料タンクのエラストマー層を構成する熱可塑性エラストマー組成物において、連続相の主要構成成分であるエチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂と、分散相の主要構成成分であるゴム成分の組合せは、特に、限定されず、前記のエチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂から選ばれる1種以上と、前記のゴム成分から選ばれる1種以上とを組合せて用いることができる。

【0022】この熱可塑性エラストマー組成物において、連続相を構成するエチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂の樹脂組成物と分散相を構成するゴム組成物との含有割合は、ゴム組成物/樹脂組成物の重量比で50/50～2/95の割合が好ましく、特に、30/70～10/90の割合が好ましい。

【0023】また、本発明の燃料タンクのエラストマー層は、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、少なくとも一部が動的に架橋されたゴム組成物からなる分散相とを含む前記熱可塑性エラストマー組成物と、さらに、層状に分散したバリア樹脂を含むものであると、耐燃料透過性に優れる燃料タンクを得ることができる点で、好ましい。本発明において、「層状に分散した」とは、上記熱可塑性エラストマー組成物中に、バリア樹脂が扁平状に分散していることを言い、特に、層形状が、アスペクト比10～500（長軸長さa、短軸長さbのとき、アスペクト比：a/b）であることが望ましい。

【0024】本発明において、このバリア樹脂は、耐ガソリン透過性および耐腐蝕性の観点から、燃料タンク面に平行な板状の層状物として分散していることが望ましい。

【0025】このバリア樹脂を構成する樹脂成分として、例えば、ナイロン6、ナイロン6、芳香族ナイロン（MXD6）等のポリアミド樹脂、ポリエチレンフタレート（PET）等のポリエステル樹脂、エチレン-ビニ

(5)

特開2000-79928

7

8

塩化ビニリデン(PVDC))樹脂などが挙げられる。本発明において、バリア樹脂は、これらの1種のみからなるものでもよいし、複数種の組み合わせからなるものでもよい。これらの中でも、特に、耐燃料透過性の観点から、芳香族ナイロン(MXD6)またはエチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH)が、好ましい。本発明の燃料タンクのエラストマー層が、前記バリア樹脂を含む場合、このバリア樹脂の含有量は、熱可塑性エラストマー組成物およびバリア樹脂が、その熔融粘度および体積分率に基づいて、後記の式(a)および(b)を満足するように適宜決定される。通常、前記熱可塑性エラストマー組成物とバリア樹脂の重量比は、90/10~50/50の割合、特に90/10~70/30の割合が好ましい。

【0026】本発明の燃料タンクにおいて、エラストマ

$$\alpha_2 = (\phi_s / \phi_e) \times (\eta_e / \eta_s) \quad (c)$$

(式中、

ϕ_s : ゴム成分の体積分率

ϕ_e : ポリアミド樹脂を含めた連続相を構成する樹脂成分の体積分率

η_s : 樹脂組成物とゴム組成物の混練時の温度および剪断速度条件におけるゴム組成物の熔融粘度 (poise)

η_e : 樹脂組成物とゴム組成物の混練時の温度および剪断速度条件における樹脂組成物の熔融粘度 (poise)

この α_2 の値が1以上であると、本発明の組成物の分散構造は、逆転し、ゴム組成物が連続相になってしまうおそれがある。

【0027】また、本発明の燃料タンクにおいて、エラストマー層が、前記熱可塑性エラストマー組成物と、さらに、前記バリア樹脂を含む場合には、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、少なくとも一部が動的に架橋されたゴム組成物からなる分散相を含む熱可塑性エラストマー組成物に対して、バリア樹脂が、下記式(a)および(b)で表される関係を有するものである必要がある。

$$\eta_s / \eta_e > 3 \quad (a)$$

$$\alpha_1 = \phi_s / \phi_e \times \eta_e / \eta_s < 1 \quad (b) \times$$

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} \quad (\text{ここで、} \sigma : \text{剪断応力、} \dot{\gamma} : \text{剪断速度}) \quad (1)$$

【0030】なお、熔融粘度の測定には、例えば、京洋精機社製キャピラリーレオメーターキャピログラフ1Cを使用することができる。

【0031】また、本発明の燃料タンクのエラストマー層を構成する熱可塑性エラストマー組成物には、連続相を構成する樹脂成分の成形時の流動性や耐熱性、物理的強度、コスト等の改善のため、本発明の目的を損なわない範囲で、増粘剤、充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤等の通常の組成物に添加される配合剤を必要量加え

る。* 層が、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、ゴム組成物からなる分散相とを含む熱可塑性エラストマー組成物で構成される場合、この熱可塑性エラストマー組成物は、単純にエチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂とゴム組成物とを熔融状態で混練しても、必ずしも目的とする分散構造のものを得ることはできない。そのため、両成分の配合比率を制御して、所望の分散構造の熱可塑性エラストマー組成物を得るためには、使用するエチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂を含めた連続相を構成する樹脂組成物と、ゴム組成物のそれぞれの固有の混練温度における熔融粘度にしたがって、下記式(c)で求められる α_2 の値が1を超えないように調整することが有効である。

* (ただし、

η_s : バリア樹脂の熔融粘度 (poise)

η_e : 熱可塑性エラストマー組成物の熔融粘度 (poise)

20 ϕ_s : バリア樹脂の体積分率

ϕ_e : 熱可塑性エラストマー組成物の体積分率

式(a)において、 η_s / η_e の値が3以上であると、バリア樹脂は、熔融混練中に熱可塑性エラストマー組成物中に細かく分散してしまい、バリアとしての機能を果たさなくなる。また、式(b)において、 α_2 が1以上であると、バリア樹脂と熱可塑性エラストマー組成物の相構造が逆転し、バリア樹脂がマトリックスとなってしまう。

【0028】本発明において、熔融粘度とは、混練加工時の任意の温度における成分の熔融粘度をいう。重合体成分の熔融粘度は、温度、剪断速度 (sec⁻¹) および剪断応力に依存して変化するため、一般には、熔融状態にある任意の温度、特に、混練時の温度領域において、細管中に熔融状態の重合体成分を流し、応力と剪断速度を測定して、下記式にしたがって求められる値である。

【0029】

【数1】

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} \quad (1)$$

【0032】さらに、本発明において、前記の樹脂組成物とゴム組成物との化学的相溶性が異なる場合には、第3成分として適当な相溶化剤を用いて両者を相溶化させるのが好ましい。系に相溶化剤を混合することにより、樹脂組成物とゴム組成物との界面張力が低下し、その結果、分散相を形成しているゴム組成物の粒子径が微細になることから両組成物の特性はより有効に発現されることになる。この相溶化剤としては、一般的に樹脂成分、ゴム成分の両方または片方の構造を有する共重合体、あ

(5)

特開2000-79928

9

10

ノ基、オキサゾリン基、水酸基等を有した共重合体の構造を有するものが挙げられる。これらは混合される樹脂成分とゴム成分の種類によって選定することができる。汎用のものとして、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系ブロック共重合体（SEBS）およびそのマレイン酸変性物、EPDM、EPMおよびそれらのマレイン酸変性物、EPDM/スチレンまたはEPDM/アクリロニトリルグラフト共重合体およびそのマレイン酸変性物、スチレン/マレイン酸共重合体、反応性フェノキシシン等を挙げることができる。熱可塑性エラストマー組成物に相溶化剤を配合する場合、その配合量には特に限定はなく、好ましくは樹脂組成物とゴム組成物の合計100重量部に対して0.5～20重量部の割合となる量である。

【0033】本発明において、ゴム成分の動的架橋に用いられる加硫剤、加硫助剤、加硫条件（温度、時間）等は、使用するゴム成分の組成に応じて適宜決定すればよく、特に限定されない。加硫剤としては、一般的なゴム加硫剤（架橋剤）を用いることができる。

【0034】ゴム加硫剤として用いられるイオウ系加硫剤の具体例としては、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフオリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が例示される。このイオウ系加硫剤を用いる場合には、その使用量は、例えば、0.5～4 phr（ゴム成分100重量部当りの重量部、以下、同じ）の割合となる量が好ましい。

【0035】また、有機過酸化合物系の加硫剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジ(パーオキシルベンゼート)等が例示される。この有機過酸化合物系の加硫剤を用いる場合には、その使用量は、例えば、1～15 phrの割合となる量が好ましい。

【0036】さらに、フェノール樹脂系の加硫剤としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロブレン等のハロゲンドナーとアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等が例示される。このフェノール樹脂系の加硫剤を用いる場合には、その使用量は、例えば、1～20 phrの割合となる量が好ましい。

【0037】また、その他の加硫剤として、亜鉛華（5 phr程度）、酸化マグネシウム（4 phr程度）、リザージ（10～20 phr程度）、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノ、ポリ-p-ジニトロソベンゼン

【0038】また、熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて、加硫促進剤を添加してもよい。用いられる加硫促進剤としては、アルデヒド・アンモニア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオ酸塩系、チオウレア系等の一般的な加硫促進剤を、例えば、0.5～2 phr程度用いればよい。

【0039】具体例として、アルデヒド・アンモニア系加硫促進剤としては、ヘキサメチレンテトラミン等が；グアニジン系加硫促進剤としては、ジフェニルグアニジン等が；チアゾール系加硫促進剤としては、ジベンゾチアジリジサルファイド（DM）、2-メルカプトベンゾチアゾールおよびそのZn塩、シクロヘキシルアミン塩等が；スルフェンアミド系加硫促進剤としては、シクロヘキシルベンゾチアジリルスルフェンアミド（CBS）、N-オキシジェチレンベンゾチアジリル-2-スルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアジリルスルフェンアミド、2-(チモルポリニルジチオ)ベンゾチアゾール等が；チウラム系加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジサルファイド（TMTD）、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド（TMTM）、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイド等が；ジチオ酸塩系加硫促進剤としては、Zn-ジメチルジチオカーバメート、Zn-ジエチルジチオカーバメート、Zn-ジ-n-ブチルジチオカーバメート、Zn-エチルフェニルジチオカーバメート、Tc-ジエチルジチオカーバメート、Cu-ジメチルジチオカーバメート、Fe-ジメチルジチオカーバメート、ビベコリンビベコリルジチオカーバメート等が；チオウレア系加硫促進剤としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア等が；それぞれ開示される。また、加硫促進剤として、一般的なゴム用助剤を併せて用いることができ、例えば、亜鉛華（5 phr程度）、ステアリン酸やオレイン酸およびこれらのZn塩（2～4 phr程度）等を用いることができる。

【0040】顔料としては、無機顔料および有機顔料を用いることができる。無機顔料としては、例えば、亜鉛華、酸化チタン、弁柄、酸化クロム、鉄黒、複合酸化物（例えば、チタンエロー系、亜鉛-鉄系ブラウン、チタン・コバルト系グリーン、コバルトグリーン、コバルトブルー、銅-クロム系ブラック、銅-鉄系ブラック）等の酸化物；黄鉛、モリブデートオレンジ等のクロム酸塩；紺青等のフェロシアン化物；カドミウムエロー、カドミウムレッド、硫化亜鉛等の硫化物；硫酸バリウム等の硫酸塩；群青等の珪酸塩；炭酸カルシウム等の炭酸塩；マンガンバイオレット等の燐酸塩；黄色酸化鉄等の水酸化物；カーボンブラック等の炭素；アルミニウム粉、ブロンズ粉等の金属粉；チタン複合雲母などが挙げ

(7)

特開2000-79928

11

キ系（例えば、レーキレッドC、パーマネンレッド2B、ブリリアントカーミン6B）、モノアゾ系（例えば、トリジンレッド、ナフトールレッド、ファストエローG、ベンズイミダゾンボルドー、ベンズイミダゾングラウン）、ジスアゾ系（例えば、ジスアゾエローAA、ジスアゾエローHR、ピラゾロンレッド）、縮合アゾ系（例えば、縮合アゾエロー、縮合アゾレッド、縮合アゾブラウン）、金属錯塩アゾ系（例えば、ニッケルアゾエロー）等のアゾ系顔料；銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン、臭素化銅フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料；塩基性染料レーキ（例えば、ローダミン6レーキ）等の染料顔料；アンスラキノン系（例えば、フラバンスロンエロー、ジアンスラキノリルレッド、インダンスレンブルー）、チオインジゴ系（例えば、チオインジゴボルドー）、ペリノン系（例えば、ペリノンオレンジ）、ペリレン系（例えば、ペリレンスカーレット、ペリレンレッド、ペリレンマルーン）、キナクリドン系（例えば、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンスカーレット）、ジオキサジン系（例えば、ジオキサジンバイオレット）、イソインドリノン系（例えば、イソインドリノンエロー）、キノフタロン系（例えば、キノフタロンエロー）、イソインドリン系（例えば、イソインドリンエロー）、ピロール系（例えば、ピロールレッド）等の縮合多環顔料；銅アゾメチンエロー等の金属錯塩アゾメチン；アニリンブラック；蛍光蛍光顔料などが挙げられる。

【0042】熱可塑性エラストマー組成物の調製は、予めエチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂およびその他の樹脂を含む樹脂成分と、未加硫のゴム組成物とを、2軸混練機等の混練機に供給して熔融混練し、連続相（マトリックス相）を形成する樹脂組成物中にゴム組成物を分散相（ドメイン）として分散させることによって行う。次に、混練下に加硫剤を添加して、ゴム組成物を動的に架橋させることによって熱可塑性エラストマー組成物の製造を行うことができる。また、樹脂組成物またはゴム組成物への各種配合剤の添加は、上記の混練操作中に行ってもよいが、混練の前に予め混合しておくことが好ましい。このとき、加硫剤も予めゴム組成物中に混合しておき、樹脂組成物とゴム組成物を混練中に、ゴム組成物の架橋を同時に行うこともできる。調製された熱可塑性エラストマー組成物は、混練押出機から、ストランド状に押し出して、水等で冷却後、樹脂用ペレタイザーでペレット状とする。このペレットをブロー成形機に供給して、チューブ状押出物または射出成形したバリソンにエアを吹き込むことで、前記熱可塑性エラストマー組成物からなるエラストマー層を有する、所望の形状および寸法の燃料タンクの成形に供

12

混練機は、特に限定されず、例えば、スクリー押出機、ニーダ、バンバリーミキサー、2軸混練押出機等を用いることができる。特に、樹脂組成物とゴム組成物の混練、およびゴム組成物の動的架橋には、2軸混練押出機を用いるのが好ましい。また、2種類以上の混練機を使用し、順次混練してもよい。

【0044】熔融混練の条件として、温度は熱可塑性樹脂が熔融する温度以上であればよい。また、混練時の剪断速度は500～7500 sec⁻¹であるのが好ましい。混練の合計時間は30秒～10分、また、添加後の加硫時間は15秒～5分であるのが好ましい。

【0045】本発明の燃料タンクのエラストマー層においては、連続相を構成する樹脂組成物中に、動的に架橋されたゴム組成物が分散相を構成しているものである。すなわち、前記の製造工程において、樹脂組成物とゴム組成物とを混練しながらゴム組成物の架橋が進行し、得られた組成物は、連続相となる樹脂組成物中に分散相として架橋ゴムが微細に分散した状態で存在するものである。

【0046】また、本発明において、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、少なくとも一部が動的に架橋されたゴム組成物からなる分散相とを含む熱可塑性エラストマー組成物と、さらに、層状に分散したバリア樹脂を含むエラストマー層は、前記のように調製された熱可塑性エラストマー組成物のペレットと、前記のバリア樹脂のペレットを、所定の割合で混合ブレンドする。両ペレットの混合は、専用のブレンド等を使用してドライブレンドする方法、各ペレットを、それぞれ独立のフォーダーより混練機に、所定の割合となるように供給する方法等のいずれの方法にしたがって行ってもよい。

【0047】次に、この両ペレットの混合物を、低速（例えば、30以上、300未満）の剪断速度で、例えば、単軸押出機中で熱可塑性エラストマー組成物とバリア樹脂とを熔融混練させ、押出機の先端から押し出し、または射出成形し、直接、成形機に熔融混練物を供給して燃料タンクの製造に供してもよい。また、押出機の先端からストランド状に押し出し、ペレット化して、成形に供してもよい。

【0048】この熔融混練時に、前記式（a）および（b）に示す溶融粘度比および α 値となるように、熱可塑性エラストマー組成物およびバリア樹脂の配合割合、バリア樹脂の分子重等を調整することにより、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、ゴム組成物からなる熱可塑性エラストマー組成物に、バリア樹脂が添加され、微細に分散されることなく、連続した扁平状の層状の分散構造の分散形態とすることができる。さらに、成形時に、空気により、

(8)

特開2000-79928

13

【0049】本発明の燃料タンクにおいて、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはポリアミド樹脂からなる連続相と、ゴム組成物からなる熱可塑性エラストマー組成物に、さらにバリア樹脂が層状に分散した構造のエラストマー層は、耐燃料透過性をさらに向上させることができるため、有利である。

【0050】本発明の燃料タンクは、前記熱可塑性エラストマー組成物、または該熱可塑性エラストマー組成物に、バリア樹脂を混練して層状に分散させた混練物を用いて、押出成形、射出成形等の通常の成形方法により製造できるため、低コストで製造することができる。

【0051】また、本発明の燃料タンクにおいて、その形状、寸法等は、特に限定されず、燃料タンクの配設箇所等に基づいて適宜選択することができる。

【0052】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。また、以下の実施例および比較例において、製造された燃料タンクのリサイクル性、低温衝撃性およびガソリン透過性の評価は、下記の方法にしたがって行った。

【0053】1. 熱可塑性エラストマー組成物の調製
表1に示す、実施例1～7の各配合比率で、ゴム、老化防止剤および加工助剤を、パンバリーミキサーに投入し、混練した後、150℃で放出した。その後、ゴムは、ゴム用ベレタイザーでベレット化した。次に、熔融混練した後、中間の投入口から加硫系を添加し、動的加硫を行った。このときの2軸混練機は、温度230℃で、切断速度1000 s⁻¹に設定した。2軸混練機よりストランド状に押し出された熱可塑性エラストマー組成物は水冷し、冷却した後、樹脂用ベレタイザーでベレット化した。

【0054】2. 燃料タンクの製造

上記方法で調製した熱可塑性エラストマー組成物を、ブロー成形機によって燃料タンク形状に成形した。実施例

14

5および6については、先に調製しておいた熱可塑性エラストマー組成物と、バリア樹脂とをドライブレンドして、ブロー成形で燃料タンクを製造した。また、比較例1および2では、ナイロン6またはHDPE単体を用いてブロー成形を行い、比較例3では、内層および外層をHDPEとして、バリア層をナイロン6で形成した2層3層の燃料タンクを製造した。なお、各燃料タンクの平均厚さは5 mmで、寸法は700 mm×350 mm×200 mmである。

【0055】得られた燃料タンクのリサイクル性、低温衝撃性およびガソリン透過性を評価した。結果を表1に示す。

【0056】(1) リサイクル性

燃料タンク製造時に生じたバリをバージン材に対し50重量%混入させた原料を用いて、燃料タンクを成形し、その燃料タンクから80 mm×10 mmの短冊状にサンプルを切り出して引張試験を行い、バージン材に比べて、20%以上の強度の低下がみられたものを×とした。また、20%未満の場合を○とした。

20 【0057】(2) 低温衝撃性

得られた燃料タンクに、満杯のエチレングリコールを注入し、-40℃の雰囲気下で十分に冷却し、その後、このタンクを10 mの高さからコンクリート面に落下させた。このとき、割れや変形の生じなかったものを○、割れは生じないが変形の生じたものを△、割れたものを×で評価した。

【0058】(3) ガソリン透過性

得られた燃料タンクにガソリンを入れ、40℃の窒素雰囲気下で、1ヶ月放置し、全体の重量変化から、1日当りのガソリン透過量を計算した。その結果、2 g/日以上透過したものを×、0.1～2 g/日透過したものを△、0.1 g/日未満のものを○とした。

【0059】

【表1】

(9)

特開2000-79928

15

16

表 1 (その1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
樹脂	ナイロン6	—	85	—	—	40	35	98	40
	ナイロン66	—	—	85	85	35	—	—	—
	ナイロン11	—	—	—	—	—	—	—	—
	HDPE	—	—	—	—	—	—	—	—
	エチレン・ビニルアルコール共重合体	85	—	—	—	—	—	—	—
ゴム	NBR	15	15	—	—	15	15	2	60
	水素添加NBR ACM	—	—	15	15	—	—	—	—
バリア樹脂 MXD6 エチレン・ビニルアルコール共重合体		—	—	—	—	10	10	—	—
加硫系	イオウ	0.15	0.15	0.15	—	0.15	0.15	0.02	0.6
	亜鉛華	0.75	0.75	0.75	—	0.75	0.75	0.1	3
	ステアリン酸	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.04	1.2
	ブタンテトラカルボン酸	—	—	—	0.15	—	—	—	—
老化防止剤		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.02	0.6
加工助剤		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.01	0.32
条件	積層構造	1層	1層	1層	1層	1層	1層	1層	1層
	タンク厚さ (mm)	5	5	5	5	5	5	5	5
	ゴムTg (°C)	-46	-46	-10	-35	-46	-46	-46	-46
	リサイクル率 (%)	50	50	50	50	50	50	50	50
	η_i/η_0	—	—	—	—	35	3.3	—	—
結果	α	—	—	—	—	0.04	0.07	—	—
	リサイクル性 低温衝撃性 ガソリン透過性	○ ○ ○	○ ○ ○	○ △ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ △ ○	○ ○ △

【0060】

* * 【表2】

表 1 (その2)

		比較例1	比較例2	比較例3
樹脂	ナイロン6	100	—	—
	ナイロン66	—	—	—
	ナイロン11	—	100	—
	HDPE	—	—	—
	エチレン・ビニルアルコール共重合体	—	—	—
ゴム	NBR	—	—	—
	水素添加NBR ACM	—	—	—
バリア樹脂 MXD6 エチレン・ビニルアルコール共重合体		—	—	—
加硫系	イオウ	—	—	—
	亜鉛華	—	—	—
	ステアリン酸	—	—	—
	ブタンテトラカルボン酸	—	—	—
老化防止剤		—	—	—
加工助剤		—	—	—
条件	積層構造	1層	1層	3層
	タンク厚さ (mm)	5	5	5
	ゴムTg (°C)	—	—	—
	リサイクル率 (%)	50	50	50
	η_i/η_0	—	—	—
結果	α	—	—	—
	リサイクル性 低温衝撃性 ガソリン透過性	○ × ○	○ ○ ×	× △ ○

【0061】樹脂

ナイロン6:CM1001. 京レ社製

(10)

特開2000-79928

17

18

HDPE: エースポリエチS6002、日本ポリオレフィン社製

ゴム成分

NBR: ベルブチンNT2865、バイエル社製

水素添加NBR: Zetpol1020、日本ゼオン社製

ACM: ニポールAR54、日本ゼオン社製

バリア樹脂: MXD6: レニー6001、三菱ガス化学社製

エチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH): エパールEP-F101、クラレ社製

加硫用配合剤

イオウ: 粉末イオウ、軽井沢精練所社製

亜鉛華: 亜鉛華3号、正同化学社製

ステアリン酸: ヒーズステアリン酸、日本油脂社製

*ブタンテトラカルボン酸: BTC、三井東圧ファイン社製

老化防止剤: イルガノックス1010、日本チバガイギー社製

加工助剤: アーミンD18、ライオン・アクゾ社製
【0062】

【発明の効果】本発明の燃料タンクは、高い剛性および衝撃強度を有し、燃料バリア性(耐燃料透過性)、耐環境応力亀裂性および成形性に優れるとともに、リサイクル性に優れ、軽量であるため、自動車の省エネルギー化に有効なものである。また、単一の素材で構成されるエラストマー層は、廃棄物とすることなく、リサイクルが可能となるため、リサイクル性に優れ、さらに、成形に要する設備費用を低減することができるため、実用上の価値が大である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3E033 BA11 BA15 BA17 BA19 BA21

BB01 BB04 BB05 BB10 CA03

CA09 CA16 CA20 FA02 GA02

4F100 AK04A AK04J AK10A AK15A

AK17A AK21A AK21J AK27A

AK29A AK41A AK45A AK51A

AK59A AK70A AL01A AL09A

AN00A AN02A BA01 CA23A

EJ05A GB16 GB32 JA05A

JB16A JD05A JK01 JK10

JL16 YY00A